

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平1-38043

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)8月10日

C 01 B 33/12
A 61 K 6/02
B 01 J 21/08
35/10
C 08 K 3/36

3 0 1

A-6570-4G
6742-4C
Z-8017-4G
J-8017-4G
6845-4J

発明の数 6 (全35頁)

⑮ 発明の名称 無機酸化物及びその製造方法

⑯ 特 願 昭56-206862

⑰ 公 開 昭58-110414

⑱ 出 願 昭56(1981)12月23日

⑲ 昭58(1983)7月1日

⑳ 発 明 者	湯 浅	茂 樹	山口県徳山市御影町1番1号	徳山曹達株式会社内
㉑ 発 明 者	楠 本	紘 士	山口県徳山市御影町1番1号	徳山曹達株式会社内
㉒ 発 明 者	鈴 木	勝 巳	山口県徳山市御影町1番1号	徳山曹達株式会社内
㉓ 発 明 者	岡 林	南 洋	山口県徳山市御影町1番1号	徳山曹達株式会社内
㉔ 発 明 者	大 野	秀 樹	山口県徳山市御影町1番1号	徳山曹達株式会社内
㉕ 出 願 人	徳山曹達株式会社		山口県徳山市御影町1番1号	
審 査 官	足 立	法 也		

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 シリカと結合可能な周期律表第IV族の金属酸化物及びシリカを主な構成成分とし、比表面積が100㎡/g以上で且つ形状が球形状である無機酸化物。

2 シリカと結合可能な周期律表第IV族の金属酸化物及びシリカを主な構成成分とし、比表面積が100㎡/g未満で且つ形状が球形状である無機酸化物。

3 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は実質的に溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い、反応生成物を析出させることを特徴とするシリカと周期律表第IV族金属の酸化物とを主な構成成分とする無機酸化物の製造方法。

4 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い反応生成物を析出させ、次いで該反応系に加水分解可能な有機珪素化合物を

添加し加水分解することを特徴とするシリカと周期律表第IV族金属の酸化物とを主な構成成分とする無機酸化物の製造方法。

5 (i) 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は実質的に溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い、反応生成物を析出させるか又は

(ii) 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い反応生成物を析出させ、次いで該反応系に加水分解可能な有機珪素化合物を添加し、加水分解して反応生成物を析出させ、

(iii) 次いで該反応生成物を500～1300℃の温度で焼成することを特徴とする無機酸化物の製造方法。

6 シリカ及び周期律表第IV族金属の酸化物を主な構成成分とする球形状の無機酸化物を主成分とするアルコール製造用触媒の担体。

発明の詳細な説明

本発明は新規なシリカと周期律表第IV族金属（以下第IV族と略記する）の金属酸化物とを主な構成成分とする球形状の無機酸化物及びその製造方法に関する。

従来シリカと第IV族の金属酸化物とを主な構成成分とする無機酸化物は知られているが、その形状は不定形であつて球形状のものについては知られていない。またその製法も公知の方法はシリカと第IV族の金属酸化物を混合し、該混合物を融点以上的高温で溶解しガラス状物を得て、該ガラス状物を粉砕する方法であつた。そのために形状が前記した様に不定形であるばかりでなく粒度分布は著しく広いもので、限られた用途にしか使用出来なかつた。また別の製法として、アルコキシシランと第IV族の金属のアルコールとを混合し、これを加水分解することで寒天状のゲルを得て、該寒天状物を焼成することでシリカと第IV族の金属酸化物を得ることが知られている。この方法は寒天状のゲルを板状にしたり、繊維状にしたりすることで限られた形状に変えることが出来る点で前記方法に比べればすぐれている。しかしながらかかる製法を採用しても形状が球形状の、特に粒子径が小さい例えば0.1~1.0 μ の粒子径が揃つた無機酸化物を得ることは出来なかつた。従つて球形状の粒子径が揃つたシリカと第IV族の金属酸化物とよりなる無機酸化物を得ることは大きな技術課題であつた。

従つて本発明の目的はシリカと第IV族の金属酸化物とを主な構成成分とし球形状の無機酸化物及びその製造方法を提供することにある。

また本発明の目的は粒子径が0.1~1.0 μ の範囲にあり、粒度分布が非常に揃つた無機酸化物及びその製造方法を提供するものである。

更にまた本発明の他の目的は複合材の補強材として用いる場合、複合材の機械的強度、表面硬度を高めるだけでなく透明性および表面滑沢性の良好な性能を付与したシリカと第IV族の金属酸化物とを主な構成成分とする球形状の無機酸化物及びその製造方法を提供することにある。

更に本発明の他の目的は以下の詳細な説明で自ら明らかになるであろう。

本発明者等はかかる多くの技術課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、シリカと第IV族の金属

酸化物を主な構成成分とし、形状が球形状の無機酸化物の製造に成功し、ここに提案するに至つた。

本発明の無機酸化物はシリカのシリコン原子と第IV族の金属酸化物例えば酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化錫、酸化鉛等が酸素を仲介に結合しており、主にシリカと第IV族の金属酸化物とがその構成成分となつてゐる。そして上記第IV族の金属酸化物（以下単に一般式 MO_2 （但しMは第IV族の金属）で表示する場合もある）の構成比率は得られる無機酸化物の形状に大きな影響を与える。勿論 MO_2 の種類、製造方法、製造条件等によつてその構成比率が形状に与える影響は変つて来るが一般に球形状の無機酸化物を得ようとする場合は MO_2 の構成比率を30モル%以下、さらには20モル%以下におさえるのが好ましく、特に0.01~15モル%の範囲の MO_2 の構成比率を選択するときは粒子径が揃つた真球に近いものとなる。該 MO_2 の構成比率は化学分析することによつて確認出来るが MO_2 の種類によつては蛍光X線分析によつて確認出来るものもある。しかし通常は原料比から理論的な計算で算出されたものと大差を生じないので、製造原料比が明らかな場合は該原料比より算出することも出来る。

本発明の無機酸化物はシリカと MO_2 との構成成分が一般には化学的に結合して存在するものでこれらの構成成分を物理的に分離することは出来ない。また両成分が化学的に結合していることは通常無機酸化物の赤外スペクトル及び屈折率を測定することで確認することが出来る。例えば赤外スペクトルについては MO_2 が TiO_2 のときは950 cm^{-1} に特異な吸収を認めることが出来るし、無機酸化物の屈折率はその構成成分それぞれの屈折率の間にあり MO_2 の成分例えば TiO_2 、 ZrO_2 が増加すると共にシリカ単独の屈折率より高くなる事から確認することが出来る。

本発明の無機酸化物は走査型又は透過型の電子顕微鏡写真をとることにより、その形状、粒子径、粒度分布等についての測定を行うことが出来る。また一般に本発明の無機酸化物はその粒子径が小さく例えば0.1~1.0 μ の範囲のもので、その粒度分布は著しく揃つたものである。例えば粒子径の標準偏差値は1.30以下のものとすることも可

能である。

本発明で提供するシリカと MO_2 とを主な構成成分とする無機酸化物は比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、一般には $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものと、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、一般には $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものがある。詳しくは後述するが両成分の原料をアルカリ性溶媒中で反応させ、加水分解することによって得た無機酸化物は比表面積が一般に $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きいものである。かかる無機酸化物を 500°C 以上の温度一般には $500 \sim 1300^\circ\text{C}$ 程度の温度で焼成すれば無機酸化物の比表面積は小さくなり $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満となる。しかしながらいずれの無機酸化物にあつてもその構成成分及び形状はほぼ同一の構成比及び球形状を呈する。

本発明の無機酸化物はそのほとんどが非晶質或いは非晶質と一部結晶質との混合物であるが MO_2 の種類によつては結晶質の混合物として製造される。一般にこれらの判定は本発明の無機酸化物をX線回折又は屈折率測定等の手段で分析することによつて確認することが出来る。

また、本発明の無機酸化物はその表面に $-\text{OH}$ 基を結合して有するもので該 OH 基の量はアルカリ中和法の測定で確認することが出来る。一般に前記比表面積の大きい即ち焼成前のものは $1.0 \sim 2.0 \text{ mmol}/\text{g}$ の範囲で、また比表面積が小さいもの即ち焼成後のものは $0.01 \sim 0.10 \text{ mmol}/\text{g}$ の範囲で OH 基を有する場合が多い。

更にまた本発明の無機酸化物の比重及び屈折率はそれぞれ、 MO_2 の種類と構成比率によつて異なるので一概に表示することが出来ない。最も一般的には比重が $1.20 \sim 3.00$ 、屈折率が $1.35 \sim 1.70$ の範囲のものが多い。

本発明の無機酸化物は前記したようにその形状が球形状である点で最も特徴的な用途を有する。例えば歯科用充填剤として本発明の無機充填剤を用いる場合は粉体の充填率を著しく高くすることが出来、その結果、歯科用充填剤の機械的強度及び表面硬度を高めうるだけでなく、透明性、表面滑沢性が著しく改善されるという実用上の著しく有効な効果を発揮する。また上記の他に本発明の無機酸化物は触媒、触媒担体、焼結材、顔料、無機イオン交換体、吸着剤等の広い用途に好適に使用される。

本発明の無機酸化物は前記した種々の性状を有するので種々の用途に使用されるが、その製法は前記性状を与える方法である限り特に限定されるものではない、最も代表的な方法について以下詳細に説明する。

(1) 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は実質的に溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し、加水分解を行い、反応生成物を析出させる方法がある。

上記加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物は種々あるが、工業的に入手しやすいものとして例えば一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で示されるアルコキシシランを部分的に加水分解して得られる低縮合物が特に限定されず使用される。該一般式中のRはアルキル基で一般にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好適に使用される。これらのアルコキシシランの低縮合物は、アルコキシシランを部分加水分解するか、又は市販品をそのまま又は蒸留精製して用いればよい。

またもう一つの原料である加水分解可能な第IV族金属の有機化合物は一般式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ (但しR'はアルキル基) で表示される金属アルコキシド化合物又は上記一般式中の一つの又は二つのアルコキシド基(OR')がカルボキシル基あるいは β -ジカルボニル基で置換された化合物が好ましい。ここでMは第IV族の金属で、具体的には例えばチタニウム、ジルコニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、錫又は鉛が好適に使用される。本発明に於いて一般に好適に使用される上記化合物を具体的に例示すると、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{isoC}_6\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{isoC}_6\text{H}_7)_2(\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$ 、等の有機チタニウム化合物及び上記Tiに代つて、Zr、Ge、Hf、Sn及びPbで代替した有機金属化合物等である。

本発明に於ける前記アルコキシシランの低縮

化合物と前記有機金属化合物とは予め混合し、混合溶液として調製する。上記混合溶液の溶媒は前記原料を溶解するものであれば特に限定されず使用出来るが、後述する反応性、操作性、入手が容易な事等の理由で一般にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール溶媒が好適に用いられる。またジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒、酢酸エチルなどのエステル溶媒等の有機溶媒を上記アルコール性溶媒に一部混合して用いる事もできる。また前記原料はそれぞれ別々に溶媒に溶解しておき該溶媒を混合するのが一般的であるが、一方の原料を溶解した溶媒中に他の原料を添加し溶解し混合溶液とすることも出来る。更にまた前記原料を溶解した溶液の濃度は一般に低い方が好ましいが、低くすぎると溶媒の使用量が著しく増大するし、濃度が高すぎると反応の制御は難しくなったり取扱が不便になるので、これらを勘案して適宜決定すればよい。一般には原料濃度が50重量%以下好ましくは5~50重量%の範囲の濃度として使用するのが最も好ましい。

本発明の無機酸化物を球形状にするためには一般に前記原料混合溶液中の珪素(Si)と第IV族金属(M)との混合比及び加水分解可能な有機珪素化合物の部分加水分解に使用される水の量を制御すると好適である。例えば加水分解可能な有機珪素化合物を溶解した溶液中の水は溶媒に含まれて来たり、或いは原料の有機珪素化合物を加水分解するため積極的に添加されるものであるが、該水の量が多すぎると無機酸化物を球形状にするのは一般に難しく得られる無機酸化物の形状は不定形となる傾向がある。従つて球形状の無機酸化物を得るためには加水分解可能な有機珪素化合物を溶解した溶液中の水の量は少ない方が好ましく一般には

$$\frac{H_2O}{M} \geq 1.0 \text{ 好ましくは } \frac{H_2O}{M} \geq 2.0 \text{ 且つ}$$

$$\frac{H_2O}{Si} \leq 4 \text{ 好ましくは } \frac{H_2O}{Si} \leq 1.0$$

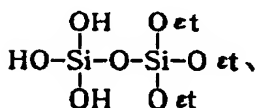
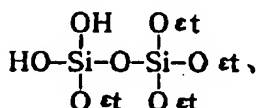
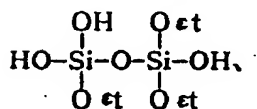
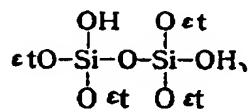
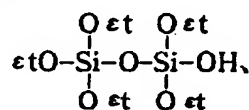
の条件を満足するように選べば良好である。

また加水分解可能な有機珪素化合物を溶解した溶液中に添加される水の量と同様にSiとMと

の混合比も制御するのが好ましく、一般には

$$\frac{M}{Si+M} \leq 0.3 \text{ 好ましくは } \frac{M}{Si+M} \leq 0.2 \text{ となるように選ぶのが好適である。}$$

上記条件が無機酸化物の生成にどのような作用を及ぼすのか現在なお明確ではないが、該無機酸化物の生成時には中間体としてアルコキシシランのオリゴマーが存在している必要があるものと推定している。この現象は次ぎの事実からも推定しうる。即ち、例えばテトラエチルシリケート($Si(OEt)_4$)に水を加えて加水分解すると、加水分解直後に於いては次ぎのようなシラノール基を有する中間体が存在することをガスクロマトグラフィー等の分析手段で確認出来る。



上記中間体は反応性に富み、相互に或いは他のエチルシリケートと反応して脱アルコール反応で高縮合体を形成し、消滅する。そして前記中間体の生成量が適当な場合に最終反応生成物である無機酸化物は球形状となる。出発原料として市販のテトラエチルシリケートを蒸留したものを用いる場合は所定量の水を添加後例えば25℃で2時間~3時間、60℃では数分~10分程度で目的とする中間体が得られるが加水分解し

にくい原料にあつては加水分解促進剤例えば塩酸、硝酸等の鉱酸或いはイオン交換樹脂などを添加することによつて加水分解を促進させることができる。上記加水分解促進剤を添加する場合は該加水分解促進剤の添加量によつて加水分解速度が異なるので予め適度に加水分解をうける反応条件を決定しておけばよい。従つて前記加水分解可能な有機珪素化合物を溶解した溶液中の水の量即ちテトラエチルシリケートの加水分解をさせるための水の量が得られる無機酸化物の形状即ち球形状が否かに大きな影響をもつことは上記結果からも明白であらう。

前記原料混合溶液中のMとSiとの存在比率は得られる無機酸化物の屈折率に影響を与える。従つて屈折率の変化を必要とする場合は上記比率を制御すればよい。

前記原料混合物は攪拌又は静置することにより、有機珪素化合物の一部は更に加水分解され、第IV族金属の有機化合物と反応すると考えられる。なぜならば後述するアルカリ性溶媒中に有機珪素化合物を溶解した溶液と第IV族金属の有機化合物を溶解した溶液とを予め混合調製することなくそれぞれ別々に添加反応させても無機酸化物特に球形状のものを得ることは出来ない。従つて本発明の無機酸化物の製造にあつては予め両原料を混合した溶液を調製することが必要である。該混合溶液の調製条件は特に限定されないが同原料を均一に分散させ反応させるために一般には0~80℃で数分~数時間攪拌下又は静置して調製するのが好ましい。

以上のように調製した原料混合溶液は次いで、該両原料は溶解するが無機酸化物は実質的に溶解しないアルカリ性溶媒中に添加しシリカと第IV族の金属化合物とを主な構成成分とする無機酸化物を析出させるのである。該両原料は溶解するが生成する無機酸化物は実質的に溶解しない溶媒は特に限定されず公知の有機溶媒が使用される。一般に好適に使用される溶媒は前記有機珪素化合物の低縮合物及び第IV族金属の有機化合物の溶媒として記載したものと同一アルコール性溶媒、又はエーテル溶媒、エステル溶媒等の有機溶媒を前記アルコール性溶媒に一部添加した混合溶媒と水とよりなる含水溶媒である。上記含水溶媒は前記したようにアルカリ性

であることが必要である。該アルカリ性にするためには公知の化合物が使用出来るが一般にはアンモニアが最も好適に使用される。

本発明の無機酸化物の形状特に球形状物の粒子径は前記有機溶媒の種類、水の量、アルカリ濃度等の要因によつて影響をうけるので予め適宜これらの条件を決定しておくのが好ましい。一般にはアルカリ性溶媒のアルカリ濃度は1.0~10mole/lの範囲で選択するのが好ましく、アルカリ濃度が高い程得られる無機酸化物の粒子径は大きくなる傾向がある。またアルカリ性溶媒中の水の量は加水分解をより促進させて無機酸化物を生成させるために必要とするもので、一般には0.5~50mole/lの範囲から選ぶのが好適である。該水の濃度は一般に高い程得られる無機酸化物の粒子径は大きくなる傾向がある。更にまた無機酸化物の粒子径が影響をうける他の要因は前記有機溶媒の種類であり、一般には炭素原子数の数が多くなれば得られる無機酸化物の粒子径は大きくなる傾向がある。

前記アルカリ性溶媒中に原料混合溶液を添加する方法は特に限定されないが一般には少量づつ長時間かけて添加するのが好ましく、通常数分~数時間の範囲で実施すればよい。また反応温度は種々の条件によつて異なり一概に限定することが出来ないが通常は大気圧下0℃~40℃好ましくは10~30℃程度で実施すればよい。上記反応はまた減圧下或いは加圧下で実施することも出来るが大気圧下で十分に進行するので常圧で実施すればよい。

以上の反応操作によつて析出する生成物は分離後乾燥すればよい。このようにして得られた無機酸化物は前記したようにシリカと MO_2 とを主な構成成分とし、比表面積が100 m^2/g 以上を有するものである。そして前記のような種類の条件を選ぶことにより球形状の一般に粒子径が0.1~1.0 μ の範囲で、粒子径の標準偏差値が1.30以下と云うすぐれた粒度分布を有する無機酸化物である。

(2) 前記(1)の方法においてアルカリ性溶媒中に予め沈澱析出のための核となるシリカ重合体からなる種子を存在させおき、しかるのちに前記(1)と同様な反応を行い無機酸化物を得る方法がある。

11

上記方法における種子はシリカ重合体からなる粒子であれば特に限定されず用いられる。そしてこの様な種子を存在せしめる方法は特に限定されないが例えば既に粒子として分離されたものを、アルカリ性溶媒中に分散せしめる方法あるいは、アルカリ性溶媒中で生成せしめそのまま分離することなく種子として用いる方法が好適に採用される。後者の方法について、更に詳しく説明すると、予めアルコキシシラン又はその低縮合物を更に加水分解する事により、まずシリカ重合体からなる種子を生成させておき、該シリカ重合体の存在下に前記(1)と同様の反応を行い無機酸化物を得る方法である。該アルコキシシラン又はその低縮合物はこれらのアルコキシシラン又はその低縮合物は溶解するが得られるシリカ重合体は溶解しない溶媒中で加水分解されてシリカ重合体となる。該シリカ重合体は最終的に生成する無機酸化物の核となるもので、必ずしも上記溶媒中で沈殿物として肉眼で確認出来る程の大きさとなる必要はなく、種子が生成していれば肉眼では確認出来ない程小さい粒子であつてもよい。またアルコキシシラン又はその低縮合物からシリカ重合体を生成する方法は特に限定されず公知の加水分解方法が採用出来る。例えば前記(1)で説明したと同様のアルカリ性溶媒中に前記(1)で説明したような特定量の水を存在させ、アルコキシシラン又はその低縮合物を添加すればよい。該アルコキシシラン又はその低縮合物はそのまゝ添加してもよいが一般には前記(1)で説明したような可溶性溶媒に溶解し、1~50重量%の濃度に調整して使用するのが好適である。

- 上記シリカ重合体を生成させた後は前記(1)と同じ操作で無機酸化物を析出させ、分離乾燥すればよい。このようにして得た無機酸化物はシリカを核にシリカと MO_2 とを主成分とする無機酸化物となるので得られる粒子径の粒度分布は特に良好である。また得られる無機酸化物の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもので、その粒径は $0.1\sim 1.0\mu$ 程度のものとなる。
- (3) 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は

12

溶解する反応生成物は溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い反応生成物を析出させ、次いで該反応系に加水分解可能な有機珪素化合物を添加し加水分解させて得る方法がある。

上記(3)の方法はシリカと MO_2 とを主な構成成分とする無機酸化物を析出させる操作までは前記(1)と同じであるが、本方法では該無機酸化物の沈殿を生成させた後、有機珪素化合物を添加反応させるものである。該最後に反応させる有機珪素化合物は前記原料として使用する一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ (但し R はアルキル基) で示されるアルコキシシラン又はその低縮合物が特に限定されず使用しうる。また該析出物に該アルコキシシラン又はその低縮合物を反応させる方法は特に限定されず公知の方法で実施出来る。例えば前記析出物を含むアルカリ性溶媒中に、または該析出物を分離後再度不溶性溶媒に分散させる方法で調製したスラリー溶液中にアルコキシシラン又はその低縮合物を溶解した溶液を添加し反応させればよい。上記析出物の不溶性溶媒及びアルコキシシランを溶解する溶液としては前記原料を溶解するのに使用される溶媒の同種のものが好適に使用される。またアルコキシシラン又はその低縮合物を該析出物に反応させるためには該アルコキシシランが加水分解を受ける必要があるので上記反応溶媒中には水の存在が必要である。該水の量は前記(1)のシリカと MO_2 とを主な構成成分とする反応生成物を析出させる場合の条件と同様である。また前記アルコキシシラン又はその低縮合物を溶解した溶媒を前記析出物が存在する溶液に添加反応させる時のアルコキシシラン濃度は低い方がよく一般には50重量%以下好ましくは1~30重量%で使用するとよい。また上記アルコキシシラン溶液の添加時間は添加する溶媒の量によつて異なるが一般には数分~数時間の範囲から選べばよい。勿論前記アルコキシシランを添加する場合、溶媒に溶解することなくアルコキシシランを前記析出物が存在する溶媒中に直接添加反応させることも出来るがこのような方法は工業的に反応の制御が難しいので出来ればさけた方がよい。

上記方法で得られる無機酸化物の析出は分離

後乾燥すればよい。また上記無機酸化物はシリカと MO_2 とを主な構成成分とし、その比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものである。しかしその製法上から、無機酸化物は粒子表面層はシリカのみ又はシリカ含量の高い層で被われており、粒子内部がシリカと MO_2 とが結合した構成となつていと推定される。そして上記のようにして得られた無機酸化物は化学的にはシリカに近い性質を有するものとなる。

- (4) 前記(3)の方法においてアルカリ性溶媒中に前記(2)の方法と同様に予めシリカ重合体からなる種子を存在させておき、しかるのちに前記(3)と同様な反応を行い無機酸化物を得る方法である。

上記(4)の方法は前記(1)、(2)及び(3)を組合せた方法でこれらの反応に際して説明した条件がそのまゝ採用しうる。この方法で得られた無機酸化物はシリカ重合体の種子を中心にシリカと第IV族金属酸化物とを主として構成成分とする層が存在し、表面には主としてシリカよりなる層で被われた無機酸化物が存在する。また該無機酸化物の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きなもので、球状体にあつてはその粒子径も $0.1\sim 1.0\mu$ の範囲のものでその粒子径の標準偏差値が1.30以下のものを得ることが出来る。

以上の(1)、(2)、(3)及び(4)の方法で得られる無機酸化物はいずれも白色ないし黄白色の無定形の粉体を主体とするもので特に球形状の粒子体として得られるものが有用である。このようにして得られた無機酸化物は一般に前記したように比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きいものであるので触媒、触媒担体、吸着剤等の非表面積を必要とする分野に好適に使用される。

本発明で提供する無機酸化物は上記(1)~(4)の方法で得られた生成物を焼成することにより、その表面の-OH基を極端に少なくしたものも存在する。該焼成方法は特に限定されず公知の方法で $200\sim 1300^\circ\text{C}$ 或いはそれ以上の温度で焼成すれば

よい。該焼成することによつて無機酸化物の比表面積は小さくなり 500°C 以上の温度で焼成すると $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積となる。また球形状の無機酸化物を焼成すると約 500°C 以上の温度の場合には一般に粒子径から真球として理論的に計算される比表面積とほぼ同等のものとなる場合が多い。

上記焼成温度は粉体の構造を変化させる場合がある。例えば必晶質の前記無機酸化物が焼成によつて非晶質のまゝ存在したり、非晶質に一部結晶質が混じつたものとなつたり、更には結晶質物質が混在するようになる場合でさえある。

上記焼成後に得られる無機酸化物はすぐれた性状を有し、例えば歯科用充填剤の粉体成分としてすぐれたものとなる。

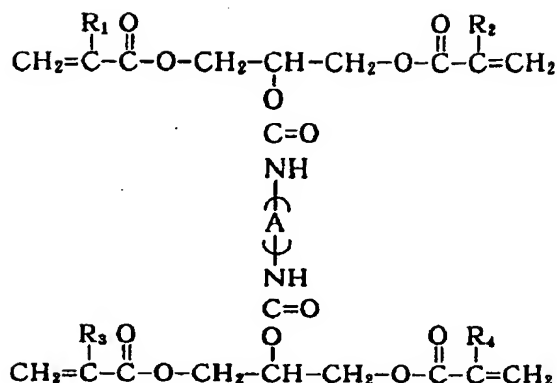
以下歯科用充填剤の粉体成分として使用した場合の複合材について説明する。

例えば重合可能なビニルモノマーと粒子径が $0.1\sim 1.0\mu$ の範囲にある前記焼成後の球状粒子とよりなる複合材とするとすぐれた性状を示す。

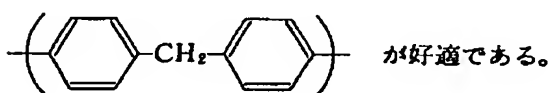
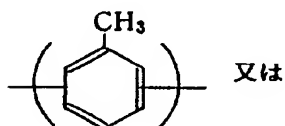
上記複合材の1成分は重合可能なビニルモノマーである。該ビニルモノマーは特に限定的ではなく、一般に歯科用複合材として使用されている公知なものが使用出来る。該ビニルモノマーとして最も代表的なものはアクリル基及び/又はメタクリル基を有する重合可能なビニルモノマーである。具体的に上記アクリル基及び/又はメタクリル基を有するビニルモノマーについて例示すると例えばビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、ビスメタクリロエトキシフェニルプロパン、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラメチロールトリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等が好適である。また下記の構造式で示されるウレタン構造を有するビニルモノマーも好適に使用される。

15

16



但し上記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同種又は異種のH又は CH_3 で、 A は $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$ 、



これらのビニルモノマーは歯科用材料としては公知なものである。必要に応じて単独で或いは混合して使用すればよい。

前記複合材の他の成分は前記無機酸化物である。前記無機酸化物は粒子径が $0.1 \sim 1.0 \mu$ の範囲にある球状粒子で且つ該粒子径の分布の標準偏差値が1.30以内にあるものを使用すると好適である。上記粒子径、粒子形状及び粒子径の分布は歯科用複合材に使用する限りいずれも非常に重要な要因となる。例えば上記粒子径が 0.1μ より小さい場合には重合可能なビニルモノマーと練和してペースト状の混合物とする際に粘度の上昇が著しく、配合割合を増加させて粘度上昇を防ごうとすれば操作性が悪化する。実質的に実用に供する材料となり得ない。また該粒子径が 1.0μ より大きい場合は、ビニルモノマーの重合硬化後の樹脂の耐摩耗性あるいは表面の滑沢性が低下し、更に表面硬度も低下する等の欠陥があるため好ましくない。また粒子径の分布の標準偏差値が1.30より大きくなると複合材の操作性が低下するので実用

に供する複合材とはなり得ない。更にまた前記無機酸化物が前記粒子径 $0.1 \sim 1.0 \mu$ の範囲で、粒子径の分布の標準偏差が1.30以内の粒子であつても、該粒子の形状が球形状でなければ耐摩耗性、表面の滑沢性、表面硬度等に於いて満足の数々とはなり得ない。例えば歯科用修復材として上記複合材を用いる場合には操作性が重要な要因となるばかりでなく、得られる硬化後の複合レジンの機械的強度、耐摩耗性、表面の滑沢性等を十分に良好に保持しなければならない。そのために一般に前記無機酸化物の添加量70~90重量%の範囲となるように選ぶのが好ましい。

また上記歯科用複合修復材として使用する場合には一般に前記無機酸化物と重合可能なビニルモノマーおよび重合促進剤（例えば第三級アミン化合物）からなるペースト状混合物と無機酸化物とビニルモノマーおよび重合開始剤（例えばベンゾイルパーオキシドの如き無機過酸化物）からなるペースト状混合物とをそれぞれあらかじめ調製しておき、修復操作の直前に両者を混練して硬化させる方法が好適に用いられる。上記複合材を硬化させた複合レジンは従来のものに比べて圧縮強度等の機械的強度は劣ることなく、しかも耐摩耗性あるいは表面の滑沢性に優れ、さらには表面硬度が高く、表面研磨仕上げが非常に容易である上に透明性が向上するという多くの優れた特徴を有している。しかしこのような特徴があらわれる理由については現在必ずしも明確ではないが、本発明者等は次の様に考えている。即し、第1に粒子の形状が球形でしかも粒子径の分布の標準偏差値が1.30以内というような粒子径のそろった無機酸化物を用いる事によつて、従来の粒子径分布の

広いしかも形状の不揃いな充填材を用いる場合に比べて、硬化して得られる複合レジン中に無機酸化物がより均一にしかも密に充填される事及び第2にさらに粒子径の範囲が $0.1 \sim 1.0 \mu m$ の範囲内であるものを用いる事により、粒子径が数十 μm もある従来の無機充填材を用いる場合に比べて、硬化後の複合レジンの研磨面は滑らかになり、逆に数十 $m \mu$ の微細粒子を主成分とする超微粒子充填材を用いる場合に比べて充填材の全比表面積が小さく、従つて適当な操作性を有する条件下で充填材の充填量が多くできる事などの理由が考えられる。

以上の如く形状に起因する特徴の外に本発明による充填材は、充填材自身の屈折率をビニルモノマーの重合体のそれと一致させる事が容易であるので、該屈折率を一致することにより極めて透明性に優れた複合レジンが得られる。

上記の複合材は前記特定の無機酸化物と重合可能なビニルモノマーとを配合することにより、上記したように従来予想し得なかつた数々のメリットを発揮させるものである。前記複合材は重合可能なビニルモノマー成分と特定の無機酸化物成分との2成分の配合で前記メリットを発揮するものであるが、これらの成分の他に一般に歯科用修復材として使用される添加成分を必要に応じて添加することも出来る。これらの添加成分の代表的なものは次のようなものがある。例えばラジカル重合禁止剤、色合せのための着色顔料、紫外線吸収剤などがある。また、本発明の無機酸化物は、後述する実施例からも明らかなように水素及び一酸化炭素からアルコールを合成する反応の触媒の担体としても使用し得る。この場合、周期律表第IV族金属の酸化物の組成比は20モル%以下であることが好ましい。

以下実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例で利用した種々の性状の測定は特にことわらない限り次ぎのようにして実施した。

(1) 屈折率

試料の無機酸化物の屈折率と同じ屈折率の溶媒を調製し、その溶媒の屈折率を試料の屈折率とした。溶媒の調製方法としては、試料を溶媒に懸濁させ、肉眼観察により透明に見えるような溶媒の組成を一定温度下で調製した。使用し

た溶媒はペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、スチレンおよびヨウ化メチレン等であり、溶媒の屈折率はアベの屈折計で測定した。

5 (2) 表面OH基の数

試料の無機酸化物を2.00g秤量し (Wgとする) 100mlの三角フラスコに入れ、0.05NのNaOH水溶液を80ml加え、ゴム栓で密栓し12時間攪拌しながら放置した。その後無機酸化物と溶液を遠心分離機で分離し、この溶液から10mlをピペット採り、0.05NのHCl水溶液で中和滴定した。その中和に要するHCl水溶液をA mlとする。なお試料を入れずに同様な操作をし、その中和に要するHCl水溶液をB mlとする。無機酸化物の単位重量当りの表面-OH基の量 ($X m mole/g$) は次式によつて算出される。

$$X = \frac{(B - A) \times 0.05 \times 8}{W}$$

(3) 比重

ピクノメーター法に従つて比重を測定した。

(4) 粒子径および粒子径分布の標準偏差値

粉体の走査型電子顕微鏡写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子の数 (n)、および粒子径 (直径 x_i) を求め、次式により算出される。

$$\text{標準偏差値} = \frac{\bar{x} + \frac{\sigma_{n-1}}{x}}{x}$$

$$\text{但し } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{数平均径})$$

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

(5) 比表面積

柴田化学器機工業㈱迅速表面測定装置SA-1000を用いた。測定原理はBET法である。

(6) 複合材のペーストの調製および硬化方法

先ず、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランによつて表面処理された非晶質シリカとビニルモノマーを所定の割合でメノウ乳

20

(9) 歯ブラシ磨耗深さ、および表面粗さ

(7) 壓縮強度

10 表面硬度

ペーストA及びペーストBを混合して室温で30分間重合させた後、37℃、水中24時間浸漬したものを試験片とした。その大きさ、形状は2.5×10mmの円柱状のものである。測定はマイクロブリネル硬さ試験を用いた。

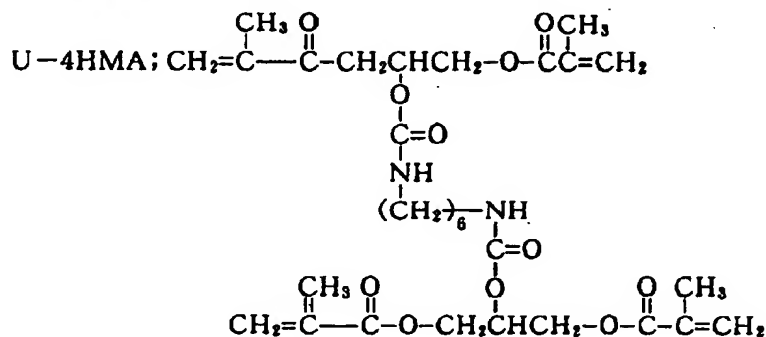
また実施例で使⽤した略記は特に記さない限り次の通りである。

なお表1~20の無機酸化物の焼成時間は特に記さない限り4時間とした。

(8) 曲げ強度

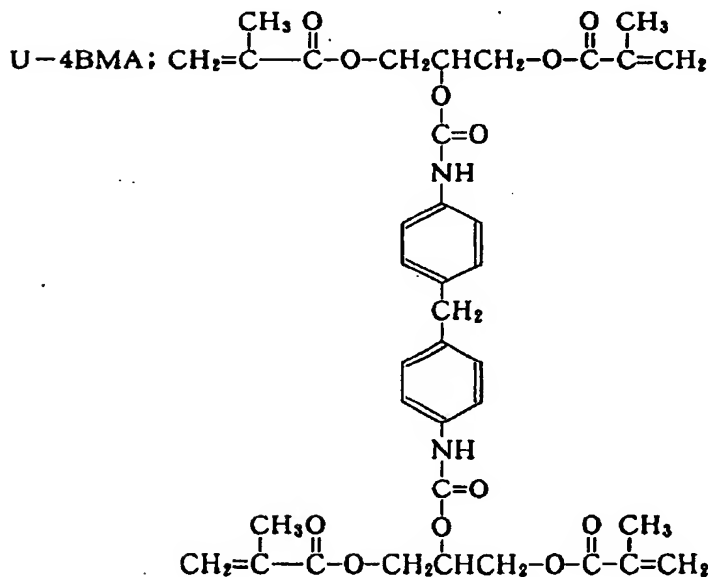
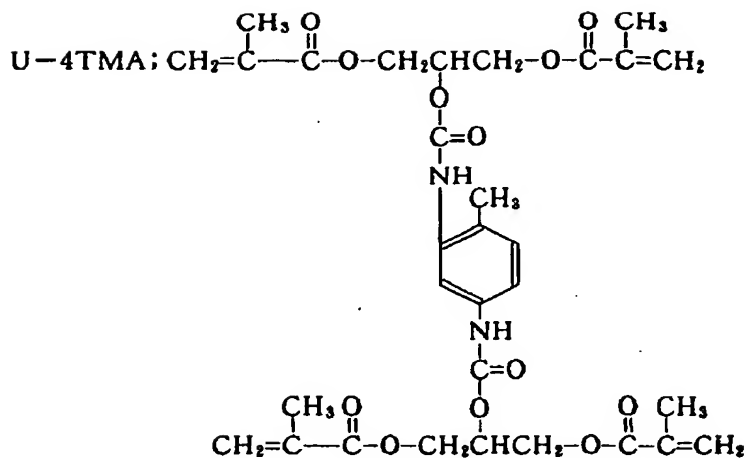
ペーストA及びペーストBを混合して室温で30分間重合させた後、37°C、水中24時間浸漬したものを試験片とした。その大きさ、形状は2×2×25mmの角柱状のものである。曲げ試験は支点間距離20mmの曲げ試験装置を東洋ボードウィン製UTM-5Tに装着して行ない、クロスヘッドスピード0.5mm/minとした。

AM ; 非晶質、AN ; アナターゼ、AM + AN ; 非晶質とアナターゼの混在、AM + H ; 必晶質と正方晶系ジルコニアの混在、IPA ; イソプロパノール、MeOH ; メタノール、BuOH ; ブタノール、



21

22



実施例 1

水 5.4 g とテトラエチルシリケート (Si (OC₂H₅)₄、日本コルコート化学社製商品名：エチルシリケート 28) 208 g をメタノール 1.2 l に溶かし、この溶液を室温で約 2 時間攪拌しながら加水分解した後、これをテトラブチルチタネート (Ti(O-nC₄H₉)₄、日本曹達製) 54.0 g をイソプロパノール 0.5 l に溶かした溶液に攪拌しながら添加し、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートの混合溶液を調製した。次に攪拌機つきの内径 10 l のガラス製反応容器にメタノール 2.5 l を満し、これに 500 g のアンモニア水溶液 (濃度 25wt%) を加えてアンモニア性メタノール溶液を調製し、この溶液に先に調製したテトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートの混合溶液を反応容器の温度を 20℃ に保ちながら約 2 時間かけて添加した。添加開始後数分間で反応液は乳白色になった。添加終了後更に一時間攪拌を続けた後、乳白色の反応液からエバポレーターで溶媒を除き、さらに 80℃ で、減圧乾燥することにより乳白色の粉体を得た。走査型電子顕微鏡写真による観察の結果粉体の形状は球形であり、その粒径の 0.10~0.20 μm の

35

40

走査型電子顕微鏡写真による観察の結果粉体の形状は球形であり、その粒径の 0.10~0.20 μm の

23

範囲にあり、その粒径の標準偏差値は1.20であつた。またBET法による比表面積は $120 \text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

X線分析によるとおよそ $2\theta=25^\circ$ を中心にしてゆるやかな山形の吸収がみられ非晶質構造を有するものであることが確認された。

さらに示差熱分析計、および熱天秤による熱変化および重量変化を測定した。その結果、 100°C 付近に脱水によると思われる吸熱、重量減少がみられ、さらに $500\sim 600^\circ\text{C}$ 付近では発熱重量減少がみられた。その後 1000°C までには熱変化、重量変化はみられなかつた。

1000°C にて4時間焼成した後の粉体の比表面積は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、表面-OH基の数は $0.08 \text{ mmole}/\text{g}$ 、比重は2.30および屈折率は1.53~1.54であり、X線分析では $2\theta=22^\circ$ を中心にしてゆるやかな山形の吸収およびアナターゼ型の酸化チタンに基づく小さな吸収が見られ非晶質体と結晶質体の混合物であることが予測された。赤外吸収スペクトルを測定した結果 950 cm^{-1} にSi-O-Tiに基づく吸収帯がみられた。又、蛍光X線分析による

24

TiO_2 の含有率は仕込量からの計算値と一致し収量も仕込量からの計算値と一致した。粉体の TiO_2 の含量率の実測値は13.0mole% (計算値は13.0mole%)、粉体の収量の実測値は70.0g (計算値は70.8g)であつた。

以上結果から得られた粉体はアナターゼ形の TiO_2 をわずかに含んだ TiO_2 13.0mol%、 SiO_2 87.0mol%の組成からなる非晶質構造を有する球形状無機酸化物であることが確認された。

実施例 2~9

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表1の混合溶液の原料組成とした以外は全て実施例1と同様な条件で実施した。その結果を合せて表1に示した。

得られた無機酸化物は走査型電子顕微鏡写真による観察の結果全て球形状であつた。

但し実施例9の混合溶液は $1.2 \times 10^{-3} \text{ mole}/\ell$ の塩酸水溶液を用い、この塩酸水溶液5.6mlとテトラエチルシリケート溶液と混合し、一時間攪拌した後、テトラブチルチタネート溶液に添加して混合溶液を調製した。

表 1

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性		
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析
2	208	7.2	72.0	1.0	80	125	AM
					300	120	AM
					1000	25	AM+AN
3	208	9.0	90.0	1.0	80	120	AM
					1000	25	AM+AN
4	208	10.8	108.0	2.0	80	130	AM
					1000	30	AM+AN
5	208	5.4	36.0	1.0	80	130	AM
					1000	30	AM
6	208	3.2	18.0	1.0	80	120	AM
					1000	26	AM
7	208	14.4	25.0	1.0	80	120	AM
					1000	30	AM
8	208	54	1.8	1.0	80	120	AM
					1000	30	AM
9	208	5.4	54.0	1.5	80	120	AM
					1000	15	AM+AN

実施例	無機酸化物の物性				
	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率	比重*	表面-OH基の数* (mmole/g)
2	0.13~0.30	1.20	1.56~1.57	2.00 (200°C) 2.51(1000°C)	1.04 (300°C) 0.08(1000°C)
3	0.10~0.30	1.25	1.60~1.61	2.00 (200°C) 2.50(1000°C)	1.05 (300°C) 0.08(1000°C)
4	0.10~0.23	1.25	1.62~1.63	2.10 (200°C) 2.51(1000°C)	1.00 (400°C) 0.09(1000°C)
5	0.10~0.20	1.12	1.49~1.51	2.05 (200°C) 2.30(1000°C)	1.00 (350°C) 0.10(1000°C)
6	0.15~0.25	1.11	1.42~1.43	2.06 (200°C) 2.20(1000°C)	1.05 (350°C) 0.09(1000°C)
7	0.10~0.20	1.12	1.45~1.46	2.05 (200°C) 2.32(1000°C)	1.04 (300°C) 0.09(1000°C)
8	0.10~0.20	1.08	1.37~1.38	2.05 (200°C) 2.30(1000°C)	1.04 (300°C) 0.09(1000°C)
9	0.20~0.30	1.12	1.53~1.54	2.10 (200°C) 2.45(1000°C)	1.03 (300°C) 0.18 (700°C) 0.09(1000°C)

* ()内は焼成温度で、焼成時間は4時間とした。

尚、実施例10、45及び77は欠番とする。
実施例 11~13

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表2の混合溶液の原料組成とし

30 た以外は全て実施例1と同様な条件で実施した。
その結果を合せて表2に示した。

得られた無機酸化物は実施例1と同様な観察の結果全て球形状であつた。

表

2

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	有機珪素化合物 (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	アルコール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
11	Si(O-isoC ₄ H ₉) ₄ 264	5.4	54.0	IPA=0.5	80	120	AM	0.15~0.25	1.20	1.53~1.54
				MeOH=0.5	1000	15	AM+AN			
12	Si(O-nC ₄ H ₉) ₄ 320	5.4	54.0	IPA=0.5	80	120	AM	0.15~0.25	1.10	1.53~1.54
				MeOH=0.5	1000	12	AM+AN			
13	エチルシリケート40* 145	3.6	34.0	IPA=0.5	80	130	AM	0.10~0.30	1.30	1.49~1.51
				MeOH=0.5	1000	28	AM			

* 日本ゴルコート化学社製、製品名

実施例 14~21

表3に示したアンモニア性アルコールの組成以外は全て実施例1と同様な条件で行なつた。その

結果を合せて表3に示した。

得られた無機酸化物は実施例1と同様な観察の結果、全て球形状であつた。

表

3

実施例	アンモニア性アルコールの組成				無機酸化物の物性					
	アンモニア (g)	水 (g)	アルコール (ℓ)	液温 (°C)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
14	125	375	MeOH=1.25	20	80	130	AM	0.10~0.30	1.10	1.53~1.54
			IPA=1.25		1000	23	AM+AN			
15	125	400	IPA=2.5	20	80	125	AM	0.15~0.30	1.20	1.53~1.54
					1000	22	AM+AN			
16	125	375	EtOH=2.5	20	80	130	AM	0.15~0.30	1.10	1.53~1.54
					1000	25	AM+AN			
17	125	375	BuOH=2.5	20	80	124	AM	0.20~0.30	1.08	1.53~1.54
					1000	20	AM+AN			
18	125	375	MeOH=2.5	10	80	126	AM	0.10~0.20	1.08	1.53~1.54
					1000	30	AM+AN			
19	125	375	MeOH=2.5	30	80	130	AM	0.10~0.20	1.09	1.53~1.54
					1000	31	AM+AN			

実施例	アンモニア性アルコールの組成				無機酸化物の物性					
	アンモニア (g)	水 (g)	アルコール (ℓ)	液温 (°C)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m^2/g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
20	125	400	IPA=2.5	20	80	135	AM	0.10~0.20	1.10	1.53~1.54
					1000	32	AM+AN			
21	80	375	IPA=2.5	20	80	130	AM	0.10~0.30	1.20	1.53~1.54
					1000	30	AM+AN			

実施例 22~29

表4に示した混合溶液の原料組成以外は全て実施例1と同様な条件で行なった。その結果を合せて表4に示した。得られた無機酸化物は実施例1

と同様の観察の結果、全て球形状であつた。

但し実施例27の混合溶液は80°Cで1時間還流した後室温に戻してアンモニア性アルコール溶液に添加した。

表 4

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	Si(OC_4H_9) ₄ (g)	水 (g)	周期律表第IV族の金属の有機化合物 (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m^2/g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
22	208	5.4	Ti(O-isoC ₄ H ₉) ₄ 42.6	1.0	200 1000	130 24	AM AM+AN	0.10~0.20	1.08	1.53~1.54
23	208	5.4	Ti(O-isoC ₄ H ₉) ₂ (OC(CH ₃)CHOOCH ₃) ₂ 72.8	1.0	80 1000	125 10	AM AM+AN	0.40~0.80	1.10	1.53~1.54
24	208	5.4	Ti(OCH ₂ CH(C ₄ H ₉)C ₄ H ₉) ₄ 84.6	1.0	80 1000	120 20	AM AM+AN	0.13~0.25	1.12	1.53~1.54
25	208	5.4	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₂ (OOC ₁₇ H ₃₅) ₂ 82.5	1.0	80 1000	130 14	AM AM+AN	0.10~0.30	1.22	1.53~1.54
26	208	1.8	Zr(O-nC ₄ H ₉) ₄ 38.3	1.0	80 1000	110 50	AM AM+H	0.10~0.20	1.20	1.52~1.53
27	208	0	Zr(O-nC ₄ H ₉) ₄ 19.1	1.0	80 1000	115 21	AM AM	0.10~0.20	1.17	1.45~1.46
28	208	3.6	Ge(O-nC ₄ H ₉) ₄ 36.5	1.0	80 1000	120 12	AM AM	0.15~0.30	1.08	1.46~1.48
29	208	3.6	Sn(O-nC ₄ H ₉) ₄ 25.0	1.0	80 1000	115 11	AM AM	0.15~0.30	1.15	1.48~1.49

35

実施例 30

水3.6gと実施例1で用いたと同じテトラエチルシリケート208gをメタノール1.2ℓに溶かし、この溶液を室温で約2時間攪拌しながら加水分解した。その後これを実施例1で用いたテトラブチルチタネート34.0gをイソプロパノール0.5ℓに溶かした溶液に攪拌しながら添加し、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を調製した。

次に攪拌機つきの内容積10ℓのガラス製反応容器にメタノール2.5ℓを導入し、これに500gのア
ンモニア水溶液（濃度25wt%）を加えてアンモ
ニア性メタノール溶液を調製した。次いで該アン
モニア性メタノール溶液にシリカの種子を作る
ための有機珪素化合物溶液としてテトラエチルシ
リケート4.0gをメタノール100mlに溶かした溶液
を約5分間かけて添加し、添加終了5分後反応液
がわずに乳白色になったところでさらに続けて上
記の混合溶液を反応容器の温度を20℃に保ちなが
ら約2時間かけて添加した。混合溶液の添加につ
れて乳白色の懸濁液となった。添加終了後更に一
時間攪拌を続けた後、乳白色の反応液からエバポ
レーターで溶媒を除き、さらに80℃で減圧乾燥す
ることにより乳白色の粉体を得た。走査型電子顕
微鏡写真による観察の結果、粉体の形状は球形
で、その粒径は0.2~0.3μmでその粒径の標準偏
差値は1.10であった。またBET法による比表面
積は110ml/gであった。X線分析によるとおよ

36

そ2θ=25°を中心にしてゆるやかな山形の吸収が
みられ非晶質構造を有するものであることが確認
された。

示差熱分析計および熱天秤による熱変化および
重量変化は実施例1の粉体と同様な傾向を示し
た。

1000℃にて4時間焼成した後の粉体の比表面積
は15ml/g、表面の-OH基の数は0.09mmole/
g、比重は2.25、および屈折率は1.49~1.51であ
り、x線分析で2θ=22°を中心にしてゆるやかな
山形の吸収が見られ非晶質体であることが確認さ
れた。赤外吸収スペクトルを測定した結果950cm⁻¹
にSi-O-Tiに基づく吸収帯がみられた。又、
蛍光X線分析によるTiO₂の含有率は仕込みから
の計算値と一致し収量も仕込量からの計算値と一
致した。粉体のTiO₂の含有率の実測値は8.9mole
%（計算値は8.9mole%）、粉体の収量の実測値
68.0g（計算値は68.4%）であった。

以上の結果から得られた粉体はTiO₂8.9mole
%、SiO₂91.9mole%の組成からなる非晶質構造
を有する球形状無機酸化物であることが確認され
た。

実施例 31~33

表5に示したシリカの種子を作るための有機
珪素化合物溶液の組成以外は全て実施例30と同様
な条件で行なった。その結果を合せて表5に示し
た。また得られた無機酸化物は実施例30と同様に
観察した結果全て球形状であった。

表

5

実施例	シリカの種子を作るための有機珪素化合物溶液の組成		無機酸化物の物性							
	有機珪素化合物 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (g)	アルコール (ℓ)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比表面積 (m^2/g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率	比重*	表面-OH基の数* mmole/g
31	16.0	メタノール 0.10	80	120	AM	0.20~0.30	1.08	1.49~1.51	1.70 (200 $^{\circ}\text{C}$)	1.04 (200 $^{\circ}\text{C}$)
			1000	18	AM				2.20 (1000 $^{\circ}\text{C}$)	0.07 (1000 $^{\circ}\text{C}$)
32	32.0	メタノール 0.20	80	110	AM	0.20~0.30	1.10	1.49~1.51	1.80 (200 $^{\circ}\text{C}$)	1.10 (200 $^{\circ}\text{C}$)
			1000	20	AM				2.20 (1000 $^{\circ}\text{C}$)	0.08 (1000 $^{\circ}\text{C}$)
33	128.0	メタノール 0.50	80	110	AM	0.21~0.32	1.07	1.49~1.51	1.80 (200 $^{\circ}\text{C}$)	1.10 (200 $^{\circ}\text{C}$)
			1000	21	AM				2.20 (1000 $^{\circ}\text{C}$)	0.09 (1000 $^{\circ}\text{C}$)

* ()内の数字は焼成温度、焼成時間は4時間

実施例 34~41

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表6の混合溶液の原料組成とした以外は全て実施例30と同様な条件で行なった。その結果を合せて表6に示した。また得られた無機酸化物は実施例30と同様に観察した結果全て球

形状であつた。

但し実施例41の混合溶液は $1.2 \times 10^{-2} \text{ mole}/\ell$ の塩酸水溶液を用い、この塩酸水溶液5.4mlとテトラエチルシリケート溶液と混合し、一時間攪拌した後、テトラブチルチタネート溶液に添加して混合溶液を調製した。

表

6

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (g)	水 (g)	$\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比表面積 (m^2/g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
34	208	7.2	72.0	1.5	80	120	AM	0.15~0.30	1.12	1.56~1.57
					1000	18	AM+AN			
35	208	9.0	90.0	1.5	80	125	AM	0.12~0.20	1.12	1.60~1.61
					1000	20	AM+AN			
36	208	10.8	108.0	2.0	80	121	AM	0.10~0.20	1.11	1.62~1.63
					1000	25	AM+AN			
37	208	5.4	36.0	1.0	300	110	AM	0.15~0.30	1.15	1.49~1.51
					1000	18	AM			
38	208	3.2	18.0	1.0	100	100	AM	0.20~0.30	1.08	1.42~1.43
					1000	15	AM			

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
39	208	14.4	25.0	1.0	80	111	AM	0.20~0.30	1.10	1.45~1.46
					1000	16	AM			
40	208	54	1.8	1.0	80	112	AM	0.11~0.17	1.06	1.37~1.38
					1000	25	AM			
41	208	5.4	54.0	1.5	80	110	AM	0.30~0.40	1.12	1.53~1.54
					1000	11	AM+AN			

実施例 42~44

*その結果を合せて表7に示した。また得られた無

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表7の混合溶液の原料組成とし、
 形状であった。

た以外は全て実施例30と同様な条件で行なった。*

表 7

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	有機珪素化合物 (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	アルコール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
42	Si(O-isoC ₃ H ₇) ₄ 264	5.4	54.0	IPA=0.5	80	110	AM	0.20~0.30	1.12	1.53~1.54
				MeOH=0.5	1000	8	AM+AN			
43	Si(O-nC ₄ H ₉) ₄ 320	5.4	54.0	IPA=0.5	80	120	AM	0.20~0.30	1.09	1.53~1.54
				MeOH=0.5	1000	10	AM+AN			
44	エチルシリケート 40* 145	3.6	34.0	IPA=0.5	80	110	AM	0.10~0.20	1.10	1.49~1.51
				MeOH=0.5	1000	25	AM			

* 日本コルコート化学社製、製品名

実施例 46~53

結果を合せて表8に示した。また得られた無機酸

表8に示したアンモニア性アルコールの組成以外は全て実施例30と同様な条件で行なった。その
 形状であった。

実施例	アンモニア性アルコールの組成				無機酸化物の物性					
	アンモニア (g)	水 (g)	アルコール (ℓ)	液温 (°C)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
46	125	375	MeOH=1.25	20	80	120	AM	0.25~0.40	1.08	1.49~1.51
			IPA=1.25		1000	19	AM			
47	125	400	IPA=2.5	20	80	130	AM	0.31~0.42	1.06	1.49~1.51
					1000	15	AM			
48	125	375	EtOH=2.5	20	80	120	AM	0.30~0.40	1.05	1.49~1.51
					1000	18	AM			
49	125	375	BuOH=2.5	20	80	110	AM	0.34~0.44	1.06	1.49~1.51
					1000	12	AM			
50	125	375	MeOH=2.5	10	80	110	AM	0.26~0.53	1.11	1.49~1.51
					1000	10	AM			
51	125	375	MeOH=2.5	30	80	110	AM	0.21~0.40	1.12	1.49~1.51
					1000	12	AM			
52	100	300	IPA=2.5	20	80	120	AM	0.25~0.35	1.15	1.49~1.51
					1000	19	AM			
53	80	375	IPA=2.5	20	80	110	AM	0.22~0.40	1.20	1.49~1.51
					1000	18	AM			

実施例 54~61

表9に示した混合溶液の原料組成以外は全て実施例30と同様な条件で行なった。その結果を合せて表9に示した。また得られた無機酸化物は実施

例30と同様に観察した結果全て球形状であつた。

但し実施例59の混合溶液は80°Cで1時間還流し30 した後室温に戻して、アンモニア性アルコール溶液に添加した。

表 9

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	Si(OC_4H_9) ₄ (g)	水 (g)	周期律表第IV族の金属の有機化合物 (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m^2/g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
54	208	5.4	Ti(O-isoC ₄ H ₉) ₄ 42.6	1.0	80 1000	120 21	AM AM+AN	0.12~0.20	1.05	1.53~1.54
55	208	5.4	Ti(O-isoC ₄ H ₉) ₂ (OC(CH ₃)CH ₂ CH ₃) ₂ 72.8	1.0	80 1000	111 8	AM AM+AN	0.50~0.95	1.10	1.53~1.54
56	208	5.4	Ti(OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉) ₄ 84.6	1.0	80 1000	121 18	AM AM+AN	0.15~0.23	1.10	1.53~1.54
57	208	5.4	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₃ (OOC ₁₇ H ₃₅) 82.5	1.0	80 1000	130 19	AM AM+AN	0.17~0.33	1.08	1.53~1.54
58	208	1.8	Zr(O-nC ₄ H ₉) ₄ 38.3	0.5	80 1000	110 50	AM AM+H	0.10~0.20	1.21	1.52~1.53
59	208	0	Zr(O-nC ₄ H ₉) ₄ 19.1	1.0	80 1000	115 17	AM AM	0.10~0.20	1.18	1.45~1.46
60	208	3.6	Ce(O-nC ₄ H ₉) ₄ 36.5	1.0	80 1000	118 14	AM AM	0.20~0.30	1.05	1.46~1.48
61	208	3.6	Sn(O-nC ₄ H ₉) ₄ 25.0	1.0	80 1000	120 15	AM AM	0.20~0.30	1.05	1.48~1.49

実施例 62

水5.4gと実施例1で用いたと同じテトラエチルシリケート208gとをメタノール1.2ℓに溶かし、この溶液を室温で約2時間攪拌しながら加水分解した後、これを実施例1で用いたと同じテトラブチルチタネート54.0gをイソプロパノール0.5ℓに溶かした溶液に攪拌しながら添加し、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を調製した。次に攪拌機つきの内容積10ℓのガラス製反応容器にメタノール2.5ℓを満し、これに500gのアンモニア水溶液(濃度25wt%)を加えてアンモニア性メタノール溶液を調製した。この溶液に先に調製した混合溶液を反応容器の温度を20℃に保ちながら約2時間かけて添加し反応生成物を析出させた後さらに続けてテトラエチルシリケート104gを含むメタノール0.5ℓからなる溶液を約2時間かけて添加した。添加終了後更に1時間攪拌を続けた後、乳白色の反応液からエバポレーターで溶媒を除き、さらに80℃で、減圧乾燥することにより乳白色の粉体を得た。

走査型電子顕微鏡写真による観察の結果粉体の形状は球形状で、その粒径は0.12~0.22μmの範囲にありその粒径の標準偏差値が1.10であった。X線分析によるとおよそ2θ=25°を中心にしてゆるやかな山形の吸収が見られ非晶質構造を有することがわかった。またBET法による比表面積は

110ml/gであった。さらに示差熱分析計および熱天秤による熱変化および重量変化を測定した。その結果は実施例1と同様な傾向を示した。この粉体を1000℃にて4時間焼成した後の粉体の比表面積は19ml/g、表面-OH基の数は0.08mmole/g、比重2.28および屈折率は1.53~1.54であり、X線分析では2θ=22°を中心にしてゆるやかな山形の吸収およびアナターゼ型の酸化チタンに基づくと思われる小さな吸収が見られ非晶質体と結晶質体の混合物であることが確認された。赤外吸収スペクトルを測定した結果950cm⁻¹にSi-O-Tiに基づく吸収帯がみられた。又、蛍光X線分析によるTiO₂の含有率は仕込量からの計算値と一致し吸量も仕込量からの計算値と一致した。粉体のTiO₂の含有率の実測値は9.1mole% (計算値は9.1mole%)、粉体の収量は実測値は99.5g (計算値は99.9g)であった。

以上の結果から得られた粉体はTiO₂9.1mol%、SiO₂90.9mole%の組成からなる、アナターゼ形のTiO₂をわずかに含んだ非晶質構造を有する球形状無機酸化物であることが確認された。

実施例 63~68

表10に示した、反応生成物を析出させた後に添加する有機珪素化合物溶液の組成以外は全て実施例62と同様な条件で実測した。その結果を合せて表10に示した。また得られた無機酸化物は実施例62と同様な観察の結果全て球形状であった。

表

10

実施例	反応生成物を析出させた後に添加する有機珪素化合物溶液の組成		無機酸化物の物性							
	有機珪素化合物 (g)	アルコール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (ml/g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率	比重*	表面-OH基の数 ¹² mmole/g
63	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 8.0	メタノール 0.2	80	121	AM	0.10~0.20	1.08	1.53~1.54	1.70 (200℃) 2.28(1000℃)	1.05 (300℃) 0.09(1000℃)
			1000	18	AM+AN					
64	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 16.0	メタノール 0.2	80	110	AM	0.10~0.20	1.10	1.53~1.54	1.80 (200℃) 2.28(1000℃)	1.06 (300℃) 0.08(1000℃)
			1000	18	AM+AN					
65	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 64.0	エタノール 0.5	80	118	AM	0.10~0.21	1.09	1.53~1.54	— 2.27(1000℃)	—
			1000	18	AM+AN					

実施例	反応生成物を析出させた後に添加する有機珪素化合物溶液の組成		無機酸化物の物性							
	有機珪素化合物 (g)	アルコール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率	比重*	表面-OH基の数** mmole/g
66	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 128.0	イソプロパノール 0.5	80	120	AM	0.12~0.22	1.10	1.53~1.54	2.27(1000°C)	—
			1000	15	AM+AN					
67	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 208.0	メタノール 1.0	80	110	AM	0.12~0.22	1.05	1.53~1.54	2.27(1000°C)	1.05 (300°C)
			1000	17	AM+AN					0.09(1000°C)
68	エチルシリケート40*1	メタノール	80	110	AM	0.10~0.20	1.09	1.53~1.54	2.27(1000°C)	0.09(1000°C)
			1000	18	AM+AN					

*1 日本コルコート化学社、製品名

*2 ()内の数字は焼成温度、焼成時間は4時間

実施例 69~76

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表11の混合溶液の原料組成とした以外は全て実施例62と同様な条件で行なった。その結果を合せて表11に示した。また得られた無機酸化物は実施例62と同様な観察の結果全て球形

状であつた。

但し実施例76の混合溶液の水は 0.6×10^{-3} mole/ℓ 塩酸水溶液を用い、この塩酸水溶液5.4べとテトラエチルシリケート溶液を混合し、二時間攪拌した後、テトラブチルチタネート溶液に添加して混合溶液を調製した。

表

11

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
69	208	7.2	72.0	1.0	200	125	AM	0.13~0.30	1.18	1.56~1.57
					1000	25	AM+AN			
70	208	9.0	90.0	1.0	200	120	AM	0.10~0.30	1.20	1.60~1.61
					1000	25	AM+AN			
71	208	10.8	108.0	2.0	200	130	AM	0.10~0.25	1.25	1.62~1.63
					1000	30	AM+AN			
72	208	5.4	36.0	1.0	80	120	AM	0.10~0.20	1.10	1.49~1.51
					1000	30	AM			
73	208	3.2	18.0	1.0	80	110	AM	0.10~0.20	1.10	1.42~1.43
					1000	26	AM			
74	208	14.4	25.0	1.0	80	120	AM	0.15~0.26	1.12	1.45~1.46
					1000	30	AM			

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
75	208	54	1.8	1.0		120	AM	0.10~0.25	1.07	1.37~1.38
					1000	30	AM			
76	208	5.4	54.0	1.5	80	120	AM	0.20~0.35	1.12	1.53~1.54
					1000	10	AM+AN			

実施例 78~80

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表12の混合溶液の原料組成とした以外は全て実施例62と同様な条件で行なった。*

*その結果を合せて表12に示した。また得られた無機酸化物は実施例62と同様な観察の結果全て球形状であった。

表

12

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	有機珪素化合物 (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	アルコール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
78	Si(O-isoC ₃ H ₇) ₄ 264	5.4	54.0	IPA=0.5	200	120	AM	0.16~0.25	1.15	1.53~1.54
				MeOH=0.5	1000	12	AM+AN			
79	Si(O-nC ₄ H ₉) ₄ 320	5.4	54.0	IPA=0.5	200	120	AM	0.15~0.30	1.10	1.53~1.54
				MeOH=0.5	1000	10	AM+AN			
80	エチルシリケート40* 145	3.6	34.0	IPA=0.5	200	110	AM	0.10~0.30	1.20	1.49~1.51
				MeOH=0.5	1000	25	AM			

* 日本コルコート化学社製、製品名

実施例 81~88

表13に示したアンモニア性アルコールの組成以外は全て実施例62と同様な条件で行なった。その

結果を合せて表13に示した。また得られた無機酸化物は実施例62と同様な観察の結果、全て球形状であった。

表

13

実施例	アンモニア性アルコール				無機酸化物の物性					
	アンモニア (g)	水 (g)	アルコール (ℓ)	液温 (°C)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
81	125	375	MeOH=1.25	20	80	140	AM	0.10~0.30	1.10	1.53~1.54
			IPA=1.25		1000	22	AM+AN			
82	125	375	IPA=2.5	20	80	120	AM	0.15~0.32	1.20	1.53~1.54
					1000	22	AM+AN			

実施例	アンモニア性アルコール				無機酸化物の物性					
	アンモニア (g)	水 (g)	アルコール (ℓ)	液温 (°C)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
83	125	375	EtOH=2.5	20	80	124	AM	0.15~0.30	1.10	1.53~1.54
					1000	24	AM+AN			
84	125	375	BuOH=2.5	20	80	125	AM	0.25~0.35	1.08	1.53~1.54
					1000	20	AM+AN			
85	125	375	MeOH=2.5	10	80	130	AM	0.11~0.22	1.09	1.53~1.54
					1000	25	AM+AN			
86	125	375	MeOH=2.5	30	80	135	AM	0.10~0.20	1.10	1.53~1.54
					1000	30	AM+AN			
87	100	300	IPA=2.5	20	80	130	AM	0.10~0.20	1.08	1.53~1.54
					1000	30	AM+AN			
88	80	375	IPA=2.5	20	80	120	AM	0.10~0.30	1.15	1.53~1.54
					1000	28	AM+AN			

実施例 89~96

表14に示した混合溶液の原料組成以外は全て実施例62と同様な条件で行なつた。その結果を合せて表14に示した。また得られた無機酸化物は実施

例62と同様に観察した結果全て球形状であつた。

但し実施例94の混合溶液は80°Cで一時間還流した後室温に戻して、アンモニア性アルコール溶液

25 に添加した。

53

54

14

表

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	Si(OC_4H_9) ₄ (g)	水 (g)	周期律表第IV族の金属の有機化合物 (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m^2/g)	X線分析 (m^2/g)	粒径範囲 (μm)	標準偏差 値	屈折率
89	208	5.4	Ti(O-isoC ₄ H ₉) ₄ 42.6	1.0	80 1000	110 24	AM AM+AN	0.15~0.22	1.08	1.53~1.54
90	208	5.4	Ti(O-isoC ₄ H ₉) ₂ [OC(CH ₃)CHOOCH ₃] ₂ 72.8	1.0	80 1000	110 10	AM AM+AN	0.40~0.90	1.09	1.53~1.54
91	208	5.4	Ti(OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)) ₄ 84.6	1.0	80 1000	130 18	AM AM+AN	0.14~0.26	1.10	1.53~1.54
92	208	5.4	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₂ (OOC ₁₇ H ₃₅) ₂ 82.5	1.0	80 1000	125 14	AM AM+AN	0.11~0.30	1.22	1.53~1.54
93	208	1.8	Zr(O-nC ₄ H ₉) ₄ 38.3	1.0	80 1000	120 50	AM AM+H	0.12~0.25	1.20	1.52~1.53
94*	208	0	Zr(O-nC ₄ H ₉) ₄ 19.1	1.0	80 1000	115 20	AM AM	0.10~0.20	1.17	1.45~1.46
95	208	3.6	Ge(O-nC ₄ H ₉) ₄ 36.5	1.0	80 1000	130 10	AM AM	0.15~0.30	1.08	1.46~1.48
96	208	3.6	Sn(O-nC ₄ H ₉) ₄ 25.0	1.0	80 1000	120 10	AM AM	0.15~0.30	1.16	1.48~1.49

55

実施例 97

水5.4gと実施例1で用いたと同一のテトラエチルシリケート208gとをメタノール1.2ℓに溶かし、この溶液を室温で約2時間攪拌しながら加水分解した。その後、これを実施例1に用いたと同一のテトラブチルチタネート54.0gをイソプロパノール0.5ℓに溶かした溶液に攪拌しながら添加し、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を調製した。次に攪拌機つきの内容積10ℓのガラス製反応容器にメタノール2.5ℓに導入し、これに500gのアンモニア水溶液（濃度25wt%）を加えてアンモニア性メタノール溶液を調製し、これにシリカの種子を作るための有機珪素化合物溶液としてテトラエチルシリケート4.0gをメタノール100mlに溶かした溶液を約5分間かけて添加し、添加終了5分後反応液がわずかに乳白色のところ、さらに続けて上記の混合溶液を反応容器の温度を20℃に保ちながら約2時間かけて添加し反応生成物を析出させた。その後さらに続けてテトラエチルシリケート104gを含むメタノール0.5ℓからなる溶液を該反応生成物が析出した系に約2時間かけて添加した。添加後終了後更に1時間攪拌を続けた後乳白色の反応液からエバポレーターで溶媒を除き、さらに80℃、減圧乾燥することにより乳白色の粉体を得た。

走査型電子顕微鏡写真による観察の結果粉体の形状は球形状でその粒径は0.12~0.25 μ mの範囲にあり、またその粒径の標準偏差値が1.10であつ

56

た。X線分析によると $2\theta=25.5^\circ$ を中心にしてゆるやかな山形の吸収が見られ非晶質構造を有することがわかった。またBET法による比表面積は120 m^2/g であつた。さらに示差熱分析計および熱天秤による熱変化および重量変化を測定した。その結果は実施例1と同様な傾向を示した。1000℃にて4時間焼成した後の粉体の比表面積は20 m^2/g 、表面-OH基の数は、0.08 mmole/g 、比重は2.40、および屈折率1.33~1.54でありX線分析では $2\theta=22^\circ$ を中心にしてゆるやかな山形の吸収およびアナターゼ型の酸化チタンに基づく小さな吸収が見られ非晶質体と結晶質体の混合物であることが確認された。赤外吸収スペクトルを測定した結果950 cm^{-1} にSi-O-Tiに基づく吸収帯がみられた。又蛍光X線分析によるSiとTiの量比は仕込みの量比と一致し、収量も仕込み量から計算される値と一致した。以上の結果からアナターゼ形の TiO_2 をわずかに含んだ TiO_2 9.0 $\text{mmol}\%$ 、 SiO_2 81.0 $\text{mmol}\%$ の組成からなる非晶質構造を有する球形状無機酸化物であることが確認された。

実施例 98~103

表15に示したシリカの種子を作るための有機珪素化合物溶液の組成および反応生成物を析出させた後に添加する有機珪素化合物溶液の組成以外は全て実施例97と同様な条件で行なつた。その結果を合せて表15に示した。また得られた無機酸化物は実施例97と同様な観察の結果、全て球形状であつた。

15

表

実施例	シリカの種子を作るための有機珪素化合物溶液の組成		反応生成物を析出させた後に添加する有機珪素化合物溶液の組成		無機酸化物の物性							
	有機珪素化合物 (g)	アルコール (ℓ)	有機珪素化合物 (g)	アルコール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率	比重 ^{*2}	表面-OH基の数 ^{*2} (mmole/g)
98	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 16.0	メタノール 0.1	エチルシリケート40 4.0	メタノール 0.2	200 1000	130 20	AM AM+AN	0.10~ 0.20	1.05	1.53~ 1.54	1.35 (200°C) 2.50(1000°C)	1.30 (200°C) 0.10(1000°C)
99	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 32.0	エタノール 0.2	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 8.0	メタノール 0.2	200 1000	110 20	AM AM+AN	0.10~ 0.20	1.08	1.53~ 1.54	1.40 (200°C) 2.10(1000°C)	—
100	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 128.0	メタノール 0.5	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 8.0	エタノール 0.2	200 1000	110 18	AM AM+AN	0.12~ 0.20	1.10	1.53~ 1.54	— 2.30(1000°C)	—
101	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 4.0	メタノール 0.1	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 208	メタノール 1.0	200 1000	120 15	AM AM+AN	0.12~ 0.25	1.08	1.53~ 1.54	— 2.30(1000°C)	—
102	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 4.0	イソプロパノール 0.1	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 300	メタノール 1.0	200 1000	120 20	AM AM+AN	0.12~ 0.25	1.10	1.53~ 1.54	— 2.40(1000°C)	1.10 (300°C) 0.08(1000°C)
103	エチルシリケート40 ^{*1} 4.0	メタノール 0.1	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 208	メタノール 1.0	200 1000	120 20	AM AM+AN	0.15~ 0.25	1.15	1.53~ 1.54	1.60 (200°C) 2.40(1000°C)	1.60 (200°C) 0.08(1000°C)

*1 日本コルコート化学社製、製品名

*2 ()内の数字は焼成温度、焼成時間は4時間

実施例 104~111

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表16の混合溶液の原料組成とした以外は全て実施例97と同様な条件で行なった。その結果を合せて表16に示した。また得られた無機酸化物は実施例97と同様な観察の結果、全て球*

表

*形状であつた。

但し実施例111の混合溶液の水は 2.0×10^{-3} mole/l 塩酸水溶液を用い、この塩酸水溶液5.4mlとテトラエチルシリケート溶液と混合し、30分間攪拌した後、テトラブチルチタネート溶液に添加して混合溶液を調製した。

16

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	イソプロパノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線分析	粒径範囲 (μm)	標準偏差値	屈折率
104	208	7.2	72.0	1.0	200	120	AM	0.13~0.30	1.10	1.56~1.57
					1000	24	AM+AN			
105	208	9.0	90.0	1.0	200	130	AM	0.12~0.32	1.20	1.60~1.81
					1000	25	AM+AN			
106	208	10.8	108.0	2.0	200	130	AM	0.10~0.25	1.15	1.62~1.63
					1000	30	AM+AN			
107	208	5.4	36.0	1.0	200	110	AM	0.12~0.21	1.12	1.49~1.51
					1000	27	AM+AN			
108	208	3.2	18.0	1.0	200	110	AM	0.16~0.27	1.10	1.42~1.43
					1000	27	AM+AN			
109	208	14.4	25.0	1.0	2000	120	AM	0.11~0.21	1.07	1.45~1.46
					1000	28	AM+AN			
110	208	54	1.8	1.0	200	110	AM	0.15~0.30	1.12	1.37~1.38
					1000	30	AM+AN			
111	208	5.4	54.0	1.5	200	110	AM	0.21~0.32	1.05	1.53~1.54
					1000	10	AM+AN			

実施例 112~114

アンモニア性メタノールのアルコールをイソプロパノールとし、表17の混合溶液の原料組成とした以外は全て実施例97と同様な条件で行なった。

35 その結果を合せて表17に示した。また得られた無機酸化物は実施例97と同様な観察の結果、全て球形状であつた。

実施例	混合溶液の原料組成				無機酸化物の物性					
	有機珪素化合物 (g)	水 (g)	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄ (g)	アルコール (ℓ)	焼成 温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線 分析	粒径範囲 (μm)	標準 偏差 値	屈折率
112	Si(O-isoC ₄ H ₇) ₄ 264	5.4	54.0	IPA=0.5	200	120	AM	0.16~ 0.26	1.10	1.53~ 1.54
				MeOH=0.5	1000	10	AM+AN			
113	Si(O-nC ₄ H ₉) ₄ 320	5.4	54.0	IPA=0.5	200	110	AM	0.20~ 0.30	1.08	1.53~ 1.54
				MeOH=0.5	1000	10	AM+AN			
114	エチルシリケート ト40* 145	5.4	34.0	IPA=0.5	200	110	AM	0.12~ 0.24	1.15	1.53~ 1.54
				MeOH=0.5	1000	24	AM+AN			

* 日本コルコート化学社、商品名

実施例 115~122

表18に示したアンモニア性アルコールの組成以外は全て実施例97と同様な条件で行なった。その

結果を合せて表18に示した。また得られた無機酸化物は実施例97と同様の観察の結果、全て球形状であった。

表

18

実施例	アンモニア性アルコール				無機酸化物の物性					
	アンモニア (g)	水 (g)	アルコール (ℓ)	液温 (°C)	焼成 温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X線 分析	粒径範囲 (μm)	標準 偏差 値	屈折率
115	125	375	MeOH=1.25	20	80	120	AM	0.24~0.40	1.09	1.53~1.54
			IPA=1.25		1000	18	AM+AN			
116	125	375	IPA=2.5	20	80	110	AM	0.30~0.40	1.06	1.53~1.54
					1000	8	AM+AN			
117	125	375	EtOH=2.5	20	80	130	AM	0.30~0.40	1.06	1.53~1.54
					1000	15	AM+AN			
118	125	375	BuOH=2.5	20	80	110	AM	0.35~0.50	1.06	1.53~1.54
					1000	10	AM+AN			
119	125	375	MeOH=2.5	10	80	110	AM	0.12~0.23	1.11	1.53~1.54
					1000	8	AM+AN			
120	125	375	MeOH=2.5	30	80	110	AM	0.10~0.20	1.11	1.53~1.54
					1000	10	AM+AN			

実施例	アンモニア性アルコール				無機酸化物の物性					
	アンモニア (g)	水 (g)	アルコール (ℓ)	液温 (℃)	焼成 温度 (℃)	比表面 積 (m^2/g)	X線分 析	粒径範囲 (μm)	標準 偏差 値	屈折率
121	100	300	IPA=2.5	25	80	120	AM	0.26~0.47	1.08	1.53~1.54
					1000	15	AM+AN			
122	80	375	IPA=2.5	20	80	110	AM	0.25~0.40	1.09	1.53~1.54
					1000	16	AM+AN			

実施例 123~130

表19に示した混合溶液の原料組成以外は全て実施例97と同様な条件で行なつた。その結果を合せて表18に示した。また得られた無機酸化物は実施

例97と同様な観察の結果、全て球形状であつた。

但し実施例128の混合溶液は80℃で一時間還流した後室温に戻してアンモニア性アルコール溶液に添加した。

実施例	混合溶液の原料組成				無機鹽化物の物性					
	Si(OC_2H_5) ₄ (g)	水 (g)	周期律表第IV族の金属の有機化合物 (g)	イソプロ パノール (ℓ)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m^2/g)	X線分 析	粒径範囲 (μm)	標準偏 差値	屈折率
123	208	5.4	Ti(O-isoC ₂ H ₅) ₄ 42.6	1.0	80 1000	130 20	AM AM+AN	0.13~0.30	1.10	1.53~1.54
124	208	5.4	Ti(O-isoC ₂ H ₅) ₂ (OC(CH ₃)CH ₂ CH ₂) ₂ 72.8	1.0	80 1000	120 10	AM AM+AN	0.50~0.90	1.10	1.53~1.54
125	208	5.4	Ti(OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₂ H ₅) ₄ 84.6	1.0	80 1000	130 18	AM AM+AN	0.15~0.30	1.12	1.53~1.54
126	208	5.4	Ti(O-nC ₄ H ₉) ₂ (OC(C ₂ H ₅) ₂ H ₅) ₂ 82.6	1.0	80 1000	130 18	AM AM+AN	0.15~0.34	1.10	1.53~1.54
127	208	1.8	Zr(O-nC ₄ H ₉) ₄ 38.3	0.5	80 1000	110 40	AM AM+AN	0.10~0.20	1.05	1.52~1.53
128	208	0	Zr(On-C ₄ H ₉) ₄ 19.1	1.0	80 1000	110 15	AM AM	0.10~0.20	1.18	1.45~1.46
129	208	3.6	Ga(O-nC ₄ H ₉) ₄ 36.5	1.0	80 1000	115 15	AM AM	0.22~0.32	1.05	1.46~1.48
130	208	3.6	Sn(O-nC ₄ H ₉) ₄ 25.0	1.0	80 1000	120 16	AM AM	0.20~0.30	1.05	1.48~1.49

実施例 131

実施例101と同様な方法で合成した1000℃、4時間焼成した無機酸化物をさらにγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行なった。処理は無機酸化物に対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを6wt%添加し、水-エタノール溶媒中で80℃、2時間還流した後エバポレーターで溶媒を除去し、さらに真空乾燥させる方法によった。

次にビニルモノマーとしてビスフェノールAグリシジルメタクリレート（以下Bis-GMAと言う。）とトリエチレングリコールジメタクリレート（以下TEGDMAと言う。）の混合物（混合割合はBis-GMA/TEGDMA=3/7モル比である。）に上記無機酸化物を配合し充分練和することによりペースト状の複合材を得た。この際複合材の無機酸化物の充填量は72.8wt%でペーストの粘度は操作上適正であつた。次にペーストを2等分に一方には重合促進剤としてN,N-ジメチル-P-トリルイジンを、もう一方には重合開始剤と*

*して過酸化ベンゾイルを各々ビニルモノマーに対して1wt%添加しペーストA(前者)及びペーストB(後者)を調製した。

上記のペーストAとペーストBを等量取り、30秒間、室温で練和し硬化させたものについて物性を測定した結果、圧縮強度3800kg/cm²、曲げ強度750kg/cm²、表面あらさ0.5μm、表面硬度60.0、歯ブラシ摩耗深さ5.0μmであつた。又表面研摩仕上げについてはソフレックス（スリーエム社製）で仕上げたところ複合レジン表面を削り過ぎることなく、容易に滑沢性の良い表面が得られた。又、透明性は良好であつた。

実施例 132~134

実施例1、実施例41および実施例62の無機酸化物（1000℃、4時間焼成したもの）を用いて、実施例131と同様なビニルモノマーを用い、同様な方法でペーストを調製し、さらに硬化させ複合レジンの物性を測定した。その結果を同じく表20にまとめて示した。

表

20

実施例	充填材の種類	充填材の配合量 (wt%)	硬化した複合レジンの物性					
			圧縮強度 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	歯ブラシ 摩耗深さ (μm)	表面粗さ (μm)	表面硬度 (H _B)	透明性
132	実施例1の 無機酸化物	70.3	3100	750	5.0	0.5	50	良好
133	実施例141の 無機酸化物	72.8	3500	760	2.5	0.7	60	良好
134	実施例62の 無機酸化物	70.8	3400	700	2.0	0.7	60	良好

実施例 135~137

実施例131で用いた無機酸化物を用い、ビニルモノマー成分としてU-4HMA、U-4TMA、U-4BMA、テトラメチロールメタントリアクリレート（以下TMMTと言う。）およびメチルメタクリレート（以下MMAと言う。）を用いた

以外は実施例131と同様な方法でペースト状の複合材を調製した。ビニルモノマー成分の混合割合は表21に示した通りである。ペースト状の複合材をさらに実施例131と同様な操作で硬化させた複合レジンの物性を測定した。その結果を同じく表21に示した。

表

実施例	ビニルモノ マー成分	充填材の 配合割合 (wt%)	硬化複合レジンの物性					
			圧縮強度 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	歯ブラシ 摩耗深さ (μm)	表面粗さ (μm)	表面硬度 (H _B)	透明性
135	U-4HMA(45) TMMT (45) MMA (10)	72.8	3950	900	5.0	0.4	63	良好
136	U-4TMA(45) TMMT (45) MMA (10)	72.8	4600	800	5.0	0.5	64	良好
137	U-4BMA(45) TMMT (45) MMA (10)	72.8	4500	850	5.0	0.4	63	良好

(註) ビニルモノマー成分の()内の数字はビニルモノマーの混合割合で単位はwt%で示す。

実施例 138

PdCl₂0.36gを1N塩酸水溶液に溶かし、この水溶液に実施例1と同様の方法で合成した無機酸化物(焼成温度200℃、2時間で焼成したもの、表面積120ml/g)10gを含浸し80~85℃で蒸発乾燥後110℃で一夜乾燥し粉体を得た。この粉体をペレタイザーにて成型した後内径28mmのバイレツクス製反応管に充填し、水素雰囲気下、350℃で

約3時間還元した。その後反応管の温度を200℃まで下げ、水素1.0ℓ/h、一酸化炭素0.5ℓ/時の流量で反応管内に通し、20時間後に反応管出口の組成をガスクロマトグラフにより分析した。その結果メタノールが生成した。その収率は供給一酸化炭素に対して0.06mol%であった。これは熱力学的データより算出される平衡収率の約1割に相当する高活性であった。

平成 4. 4. 30 発行
第 3 部門(1) 特許法第 6 4 条の規定による補正の掲載 平 4. 4. 30 発行

昭和 5 6 年特許願第 2 0 6 8 6 2 号 (特公平 1 - 3 8 0 4 3 号、平 1. 8. 1 0 発行の特許公報 3 (1) - 2 5 [3 9 8] 号掲載) については特許法第 6 4 条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl. ⁵		特許第 1 6 2 8 2 5 5 号	
		識別記号	庁内整理番号
C 01 B	33/12		A 6971-4G
A 61 K	6/02		7019-4C
B 01 J	21/08		Z 8017-4G
	35/10	301	J 2104-4G
C 08 K	3/36		7167-4J

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 シリカと結合可能な周期律表第IV族の金属酸化物を 3 0 モル%未満及びシリカを 7 0 モル%以上含有した該 2 成分を主な構成成分とし、粒子径 0. 1 ~ 1. 0 μ m で比表面積が 1 0 0 m^2/g 以上で、単一の屈折率を有し、且つ形状が球形状である無機酸化物。

2 シリカと結合可能な周期律表第IV族の金属酸化物を 3 0 モル%未満及びシリカを 7 0 モル%以上含有した該 2 成分を主な構成成分とし、粒子径 0. 1 ~ 1. 0 μ m で比表面積が 1 0 0 m^2/g 未満で、単一の屈折率を有し、且つ形状が球形状である無機酸化物。

3 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は実質的に溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い、反応生成物を析出させることを特徴とするシリカを 7 0 モル%以上と周期律表第IV族金属の酸化物を 3 0 モル%未満含有した該 2 成分とを主な構成成分とし粒子径が 0. 1 ~ 1. 0 μ m で、単一の屈折率を有し且つ形状が球形状の無機酸化物の製造方法。

4 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い反応生成物を析出させ、次いで該反応系に加水分解可能な有機珪素化合物を添加し加水分解することを特徴とするシリカを 7 0 モル%以上と周期律表第IV族金属の酸化物を 3 0 モル%未満含有した該 2 成分とを主な構成成分とし粒子径が 0. 1 ~ 1. 0 μ m で、単一の屈折率を有し且つ形状が球形状の無機酸化物の製造方法。

5 (i) 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は実質的に溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い、反応生成物を析出させるか又は

(ii) 加水分解可能な有機珪素化合物の低縮合物と加水分解可能な周期律表第IV族金属の有機化合物とを含む混合溶液を、該有機珪素化合物の低縮合物及び周期律表第IV族金属の有機化合物は溶解するが反応生成物は溶解しないアルカリ性溶媒中に添加し加水分解を行い反応生成物を析出させ、次いで該反応系に加水分解可能な有機珪素化合物を添加し、加水分解して反応生成物を析出させ、

(iii) 次いで該反応生成物を 5 0 0 ~ 1 3 0 0 $^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とするシリカを 7 0 モル%以上と周期律表第IV族金属の酸化物を 3 0 モル%未満含有した該 2 成分とを主な構成成分とし、粒子径が 0. 1 ~ 1. 0 μ m で、単一の屈折率を有し且つ形状が球形状の無機酸化物の製造方法。」と補正する。

2 第 4 欄 1 4 ~ 1 7 行「一般に…好ましく」を「球形状の無機酸化物を得ようとする場合は MO_2 の構成比率を 3 0 モル%未満とし、さらには 2 0 モル%以下におさえるのが好ましく」と補正する。

3 第 4 欄 4 1 行「一般に」を削除する。

4 同欄 4 2 行「例えば」を削除する。

平成 4. 4. 30 発行

- 5 第5欄32～33行「屈折率…多い。」を「そして、本発明の無機酸化物の屈折率は単一である。」と補正する。
- 6 第10欄36行「一般に」を削除する。
- 7 同欄37行「の範囲で、」の次に「一般に」を挿入する。
- 8 第11欄40行「程度のものとなる。」を「である。」と補正する。